








# THERMOPLASTIC RESIN FORMED ARTICLE HAVING HIGH RIGIDITY AND HIGH STRENGTH

**Patent number:** WO0159009  
**Publication date:** 2001-08-16  
**Inventor:** KINOSHITA HIDEO (JP); OHTANI IKUJI (JP); SUDA YOSHIKAZU (JP)  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP); KINOSHITA HIDEO (JP); OHTANI IKUJI (JP); SUDA YOSHIKAZU (JP)  
**Classification:**  
- **International:** **C08K7/14; C08K7/00;** (IPC1-7): C08L101/00; B29B9/06; C08K7/14  
- **European:** C08K7/14  
**Application number:** WO2000JP00794 20000214  
**Priority number(s):** WO2000JP00794 20000214

## Also published as:

 DE10084451T (T1)  
 CN1175052C (C)

## Cited documents:

 WO9821281  
 JP11129246  
 JP10298364  
 JP10219027  
 EP0446752  
more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO0159009

A thermoplastic resin formed article comprising a glass fiber and a thermoplastic resin, wherein the glass fiber is incorporated in an amount of 1 to 60 wt % and is comprised of 90 to 10 % of a glass fiber having a length of 0.5 mm or less, 10 to 90 % of a glass fiber having a length of 0.5 to 2 mm and 0 to 30 % of a glass fiber having a length of 2 mm or more.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 8 月 16 日 (16.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/59009 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, C08K 7/14, B29B 9/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/00794

(22) 国際出願日: 2000 年 2 月 14 日 (14.02.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木下秀雄 (KINOSHITA, Hideo) [JP/JP]; 〒245-0016 神奈川県

横浜市泉区和泉町 7416-14 Kanagawa (JP). 大谷郁二 (OHTANI, Ikuji) [JP/JP]; 〒236-0052 神奈川県横浜市金沢区富岡西 5-45-24 Kanagawa (JP). 須田義和 (SUDA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒167-0032 東京都杉並区天沼 2-16-17 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, DE, JP, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN FORMED ARTICLE HAVING HIGH RIGIDITY AND HIGH STRENGTH

(54) 発明の名称: 高剛性・高強度熱可塑性樹脂成形品

(57) Abstract: A thermoplastic resin formed article comprising a glass fiber and a thermoplastic resin, wherein the glass fiber is incorporated in an amount of 1 to 60 wt % and is comprised of 90 to 10 % of a glass fiber having a length of 0.5 mm or less, 10 to 90 % of a glass fiber having a length of 0.5 to 2 mm and 0 to 30 % of a glass fiber having a length of 2 mm or more.

(57) 要約:

ガラス繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂成形品であって、該ガラス繊維は 1 ～ 60 重量%の含有量で含まれ、且つ 0.5 mm 以下の長さのガラス繊維が 90 ～ 10 %、0.5 ～ 2 mm の長さのガラス繊維が 10 ～ 90 %、2 mm 以上の長さのガラス繊維が 0 ～ 30 % である熱可塑性樹脂成形品。



WO 01/59009 A1

## 明 細 書

## 高剛性・高強度熱可塑性樹脂成形品

## 5 技術分野

本発明は、ガラス繊維で強化された高剛性・高強度熱可塑性樹脂成形品及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 熱可塑性樹脂として、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂等多くの樹脂が知られている。これら熱可塑性樹脂は、用途によっては高剛性、高強度が要求される。この性能を付与する最も好ましい方法は、ガラス繊維による補強であり、例えば、ガラス繊維補強ポリプロピレン系樹脂、ガラス繊維補強ポリアミド系樹脂等が販売されている。この中でもガラス繊維補強ポリアミド系樹脂は、ラジエータタンク等の自動車用材料、電動ドリル等の工具ハウジング用材料、事務用椅子等の事務機器用材料等に幅広く使用されている。このガラス繊維強化ポリアミド系樹脂は、マトリックスとなるポリアミド系樹脂が比較的高い強度を持つため、単にポリアミド系樹脂とガラス繊維との組み合わせだけで高剛性、高強度を発現することができ、それ故にその利用分野は広がっている。一方、ガラス繊維強化ポリプロピレン系樹脂は、マトリックスとなるポリプロピレン系樹脂そのものの強度がポリアミド樹脂等に比較して小さいため、ガラス繊維強化ポリアミドに比較して十分な強度を持つに至らず、使用できる用途が限られているのが現状である。

- 世の中の主流になりつつある、環境にも優しいポリプロピレン系樹脂等の汎用樹脂が高剛性且つ高強度の材料となれば、その用途は広がるのみならず、ポリアミド系樹脂であっても更に高剛性且つ高強度となれば、薄肉化等が可能となり軽量化、コストダウンにつながりより好ましい。このため、種々の熱可塑性樹脂において、更に高剛性且つ高強度の材料が求められている。

## 発明の開示

本発明は、このような現状に鑑み、より高剛性且つより高強度の熱可塑性樹脂

成形品を提供することを目的とするものである。

- 本発明者らは、上記の目的を達成すべく、まずポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂を主として用いて鋭意検討した。まず、ポリプロピレン系樹脂単独は、ラジエータタンク等の自動車用材料、電動ドリル等の工具ハウジング
- 5 用材料、事務用椅子等の事務機器用材料等の高剛性且つ高強度が必要な用途において要求される性能を全く満足しない。そのため、通常ガラス繊維強化ポリアミドで実施されている方法と同じ業界で短繊維法と言われる方法、即ち、ポリプロピレン系樹脂にガラス繊維（チョブドガラス）を混合して押出機で混練し、得られたペレットを射出成形し成形品とする方法を検討したが、得られた成形品は、
- 10 ガラス繊維を含まない単なるポリプロピレン系樹脂と比較すると剛性及び機械的強度は向上するものの、上記用途を考えた場合、全く実用強度に達しなかった。

- 特開平 3-188131 号公報、特開平 3-243308 号公報、及び特開平 8-336832 等は、長繊維法と言われる方法、即ち、例えばポリプロピレン系樹脂で被覆した長さ 7～12 mm のガラス繊維を含むポリプロピレン系樹脂ペ
- 15 レットとポリプロピレン系樹脂ペレットとをブレンドして直接成形する方法を開示している。上記短繊維法は、ポリプロピレン系樹脂にガラス繊維（チョブドガラス）を混合して押出機で混練し、その後射出成形し成形品とするため、押出混練と射出成形時のスクリュウ混練との 2 度の混練が行われることになり、これらの混練時にガラス繊維が折れてその繊維長が極端に短くなってしまふ。これに対
- 20 して、長繊維法は、射出成形時のスクリュウ混練のみで成形品を作るために成形品中のガラス繊維を長く保つことができる。この長繊維法での検討結果、成形品中のガラス繊維の長さは成形条件によって異なるが、短くても剛性及び強度が充分ではなく、また、長くても表面外観が充分ではない。

- しかしながら驚くべきことに、成形品中のガラス繊維の長さの分布を一定の範囲に限定すれば、表面外観、剛性及び機械的強度に優れた成形品となり上記用途
- 25 で実用強度を持つ成形品とすることができることを本発明者らは見出した。更に用途によってはより高いレベルの機械的強度が要求されるが、この一定の範囲の長さ分布を持つガラス繊維とポリプロピレン系樹脂からなる成形品中に、更にある形状のゴム状重合体を共存させると、より高いレベルの表面外観を有し、かつ

剛性及び機械的強度に優れた成形品とすることができることを本発明者らは見出した。と同時にポリプロピレン系樹脂のみならず他の樹脂にも適用できることも見出した。

これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

- 5      なお、ゴム状重合体を共存させた場合、より高いレベルの機械的強度の成形品が得られる理由は、その成形品用材料を射出成形等により成形加工する時、ガラス繊維が配向し、成形方向に対して縦と横方向で機械的強度が異なってくるため、機械的強度に方向性（異方性）が生じ、従って一つの方向では耐衝撃性等の機械的強度は高く、他の方向では低い結果となるが、ゴム状重合体は、この方向性
- 10    （異方性）を緩和することによる。

- 本発明は、ガラス繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂成形品であって、該ガラス繊維は1～60重量%の含有量で含まれ、且つ0.5mm以下の長さのガラス繊維が90～10%、0.5～2mmの長さのガラス繊維が10～90%、2mm以上の長さのガラス繊維が0～30%である高剛性・高強度熱可塑性樹脂
- 15    成形品及びその製造方法に関するものである。

- 更に好ましくは、本発明は、ガラス繊維と熱可塑性樹脂と更にゴム状重合体とを含む熱可塑性樹脂成形品であって、該ガラス繊維は1～60重量%の含有量で含まれ、且つ0.5mm以下の長さのガラス繊維が90～10%、0.5～2mmの長さのガラス繊維が10～90%、2mm以上の長さのガラス繊維が0～
- 20    30%であり、該ゴム状重合体は1～30重量%の含有量で含まれるものである、高剛性・高強度、特に耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂成形品に関する。

- 本発明の成形品は、ガラス繊維に更にゴム状重合体を共存させることにより機械的強度、特に耐衝撃強度を大幅に改良することができるが、ゴム状重合体を共存させる場合、このゴム状重合体は部分的又は完全に架橋させることがより好ましい。
- 25    架橋を行った場合、架橋をしない場合に比較してその改良効果は更に大きくなる。この理由は、ゴム状重合体が架橋されていない場合は、本発明の成形品となる成形品用材料を成形加工する際、その材料の流動方向に引き伸ばされガラス繊維と同様にゴム状重合体も配向するが、このゴム状重合体が架橋されている場合、流動方向に引き伸ばされることなく成形品用材料中のゴム状重合体の形状

を成形品中でも維持するため、ガラス繊維が配向していてもゴム状重合体は配向せず、そのため、大幅な機械的強度の向上、特に大幅な耐衝撃性の向上がもたらされると推定している。

発明を実施するための最良の形態

- 5     まず本発明の各成分について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂成形品中のガラス繊維は、平均の直径が0.01～1000 $\mu$ m、好ましくは0.1～500 $\mu$ m、更に好ましくは1～100 $\mu$ m、最も好ましくは5～50 $\mu$ mである。また、その平均の長さが0.2～3mm、好ましくは0.5～2mmである。平均の直径が0.01 $\mu$ m未満では、補強効果が小さく、機械的強度改良の効果が充分ではない。1000 $\mu$ mを超えると分散性が低下し、同様に機械的強度改良の効果が充分ではない。また、平均の長さが0.2mm未満では、補強効果が小さく、機械的強度改良の効果が充分ではない。一方、それが3mmを超えると成形品の外観が悪い。本発明の成形品のガラス繊維の含有量は、1～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%、最も好ましくは20～40重量%である。ガラス繊維の含有量が1重量%未満の時は、機械的強度の改良効が充分ではない。60重量%を超えると成形品の外観が悪くなると同時に、機械的強度を保持する熱可塑性樹脂の量が減ることにより機械的強度も低下する傾向にある。

10     が小さく、機械的強度改良の効果が充分ではない。1000 $\mu$ mを超えると分散性が低下し、同様に機械的強度改良の効果が充分ではない。また、平均の長さが0.2mm未満では、補強効果が小さく、機械的強度改良の効果が充分ではない。一方、それが3mmを超えると成形品の外観が悪い。本発明の成形品のガラス繊維の含有量は、1～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%、最も好ましくは20～40重量%である。ガラス繊維の含有量が1重量%未満の時は、機械的強度の改良効が充分ではない。60重量%を超えると成形品の外観が悪くなると同時に、機械的強度を保持する熱可塑性樹脂の量が減ることにより機械的強度も低下する傾向にある。

成形品の機械的強度は、上で述べたようにガラス繊維の平均の直径及び平均の長さによっても影響されるが、そのガラス繊維の長さ分布が最も支配的な要因である。即ち、成形品中に、短い繊維が多く存在しても機械的強度の大きな向上につながることはない。より長い繊維が存在することによって機械的強度が向上するが、成形品中に含まれるガラス繊維の長さは、長ければ長い程好ましいという訳ではない。

20     長さによっても影響されるが、そのガラス繊維の長さ分布が最も支配的な要因である。即ち、成形品中に、短い繊維が多く存在しても機械的強度の大きな向上につながることはない。より長い繊維が存在することによって機械的強度が向上するが、成形品中に含まれるガラス繊維の長さは、長ければ長い程好ましいという訳ではない。

25     例えば特開平3-243308号公報は、少なくとも50重量%の量で少なくとも2mm以上の長さの繊維が成形品中に存在する成形品を開示している。しかし、極めて低い分子量の熱可塑性樹脂を使用しなければこのような繊維の長さを持つ成形品を製造することができないので、長い繊維が成形品中に含まれていたとしても、熱可塑性樹脂そのものの機械的強度が低いため、高剛性で且つ高強度

の成形品を得ることはできない。たとえ一般に市販されている熱可塑性樹脂で成形が可能であるとしても、その成形品は外観が悪く商品価値の無いものとなる。

本発明の成形品中のガラス繊維は、0.5 mm以下の長さのガラス繊維が90～10%、0.5～2 mmの長さのガラス繊維が10～90%、2 mm以上の長さのガラス繊維が0～30%、好ましくは0.5 mm以下の長さのガラス繊維が80～20%、0.5～2 mmの長さのガラス繊維が20～80%、2 mm以上の長さのガラス繊維が5～25%、より好ましくは0.5 mm以下の長さのガラス繊維が60～25%、0.5～2 mmの長さのガラス繊維が40～75%、2 mm以上の長さのガラス繊維が5～20%であることが必要である。このような  
5  
10 ガラス繊維の長さ分布を持つことによって初めて外観に優れ且つ高い剛性・高い機械的強度の成形品を得ることが可能となる。

0.5 mm以下の長さのガラス繊維が90%を超える場合は、機械的強度の改良効果が十分ではない。また、成形品中のガラス繊維の長さは成形品の表面外観に大きな影響を及ぼす。この理由は、成形時に長いガラス繊維を残すことができるような成形加工を採用しようとする、どうしてもシェアーをかけないようにする傾向になるため、結果的には、ガラス繊維が熱可塑性樹脂中に分散し難くなり、ガラス繊維の分散状態が樹脂中で不均一化し、バラツキを生ずるようになり（局在化）、毛羽立ちやガラス繊維の凝集による凹凸が生じ、表面状態が悪くなると同時に機械的強度も低くなるからと考えられる。このため、長いガラス繊維  
15  
20 を残そうとすると、表面外観が悪くなり、機械的強度も低下する傾向となる。0.5 mm以下の長さのガラス繊維が、10%未満の場合は、成形品の外観が良くなく機械的強度も低下する。

また、0.5～2 mmの長さのガラス繊維が10%未満の場合は、結果として成形品中の0.5 mm以下のガラス繊維の量が多くなり機械的強度の改良効果が  
25 十分ではなく、90%を超える場合は成形品の外観が良くなく且つ機械的強度も低くなる傾向となる。

また、2 mm以上の長さのガラス繊維が30%を超える場合も同じことが言える。

成形品中のガラス繊維の長さは、本発明の成形品用の材料を成形する際の成形

- 条件によって異なる。一般に、成形品用材料の熔融粘度が高くシェアーがかかる条件では、混練中にガラス繊維が折れて短くなるので、高温で成形することによりガラス繊維を長いままに保つことになる。また、成形時のスクリュウ回転数も低めに設定して成形を行うとガラス繊維を長いままに保つことができる。更に、
- 5 成形機のデザインによっても長さが異なる。例えば深溝のスクリュウを使用し成形を行うとガラス繊維を長いままに保つことができる。本発明の適度な繊維の長さの外観の優れた成形品を得るためには、最適の成形条件を選定することが好ましい。

- 本発明の成形品中のガラス繊維としては、Eガラス、Sガラス、Cガラス、A
- 10 Rガラス等を使用することができる。なお、使用するガラス繊維は、樹脂との接着性を上げるために、例えばシランカップリング剤等で前処理したものが好ましい。本発明の成形品は、ガラス繊維は必須成分であるが、それ以外の繊維、例えば綿、絹、羊毛若しくは麻等の天然繊維、レーヨン若しくはキュプラ等の再生繊維、アセテート若しくはプロミックス等からなる半合成繊維、ポリエステル、ポ
- 15 リアクリロニトリル、ポリアミド、アラミド、ポリオレフィン、炭素若しくは塩化ビニル等からなる合成繊維、ガラス若しくは石綿等からなる無機繊維又はSUS、銅若しくは黄銅等からなる金属繊維等を併用することも可能である。これらの中でも、炭素繊維は、顕著な剛性アップの効果があるため、ガラス繊維と併用することによって更に剛性を向上させることも可能となる。
- 20 次に本発明の熱可塑性樹脂成形品に好ましく含まれる成分であるゴム状重合体について述べる。

- 本発明成形品の好ましい成分であるゴム状重合体は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、このようなゴム状重合体は、例えば、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム等を挙げることができる。これらの中でも、特にエチレンと $\alpha$ -オレフィンを主体としたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴム又はそれに類似の構造を持つ重合体が、耐候性、機械的強度等に優れ、
- 25

特に好ましい。ここで類似の構造を持つ重合体とは、例えばポリブタジエンを水素添加したゴムは、構造上エチレン・ブテンー1共重量体に近い構造のゴムとなりこのような重合体をいう。

このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムのうち、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを主体としたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体がより好ましい。炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、ノネンー1、デセンー1、ウンデセンー1、ドデセンー1等が挙げられる。これら $\alpha$ -オレフィンは単独で用いてもよいし、又は2種以上を組み合わせてもよい。

更に第3成分として共重合成分を含むこともできる。第3成分の共重合成分としては1, 3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエン等が挙げられる。第3成分の共重合成分を含むエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン-共役若しくは非共役ジエン三元共重合体ゴム (EPDM) 等を挙げることができる。

しかしながら、本発明成形品の一つの用途である電動工具ハウジングにおいて、その工具は屋外で使用されることが多く、耐候性が要求される。従って、共役若しくは非共役ジエンを含むエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムは、共役若しくは非共役ジエンを含まないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムに比較して耐候性に劣り好ましくない。

本発明は、共役若しくは非共役ジエンを含むエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを排除するものではないが、共役若しくは非共役ジエンを含まないエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムの方がより好ましい。この例としては、エチレンとヘキセンー1、4-メチルペンテンー1又はオクテンー1との共重合体ゴム等を挙げることができる。これらの中でも、特にエチレンとオクテンー1との共重合体ゴムが好ましい。理由は、耐候性、ゴム弾性等に優れることによる。また、本発明成形品で熱可塑性樹脂をポリオレフィン系樹脂とし、その成形品を

電動工具ハウジング等に使用すると、工具を落下させた時、その衝撃により成形品が白化することが指摘されており、分岐度の高いゴム、即ち長鎖の分岐を持つゴムを使用した方が白化し難いことにもよる。

本発明のゴム状重合体として好適に用いられるエチレン・オクテンー1共重合体ゴムは、メタロセン系触媒を用いて製造されたものが好ましい。また、本発明成形品を得るために使用する原材料としてのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムのメルトインデックスは、0.01~100 g/10分(190℃、2.16 kg)の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.2~20 g/10分である。100 g/10分を超えるとゴム状重合体のゴム弾性が不十分であり、また0.01/10分より小さいと本発明の成形品を得るための成形時に、流動性が悪く、加工性が低下してしまい望ましくない。

本発明成形品の好ましい成分であるゴム状重合体は、部分的又は完全に架橋していることがより好ましい。その理由は、上述の如く、本発明の成形品を得るために成形品用材料を成形加工する際、樹脂はその流動方向に引き伸ばされ配向するが、ゴム状重合体が架橋されていると、流動方向に引き伸ばされることなく原料のゴム状重合体の形状を成形品中でも維持することができ、そのためガラス繊維が配向していてもゴム状重合体はその方向性を緩和するからである。

架橋させる場合は、熱可塑性樹脂成形品中に存在する全ゴム状重合体中の架橋しているゴム状重合体(溶媒に溶解しないゴム状重合体)の比率を架橋度として定義すると、架橋度は、20%以上が好ましく、更に、50%以上であることがより好ましい。

本発明成形品中の好ましい成分であるゴム状重合体は、それを一成分とする場合、その含有量は、1~30重量%、好ましくは5~30重量%、更に好ましくは10~30重量%、最も好ましくは15~25重量%である。成形品の機械的強度、特に耐衝撃性は、成形品中のゴム状重合体の形状、即ちモルフォロジーに大きく左右される。その形状は、成形時の流れ方向に直角な方向の切断面からの円換算数平均粒子径が0.1~1.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。更に0.2~1.2  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。ここで、ゴム状重合体が架橋していない場合には、成形時の流れ方向に引き伸ばされるため、成形品中のゴム状重合体の

形状を電顕観察すると、流れ方向に平行な面と直角の面では形状が異なる。また、成形品の表層部と内部、ゲート部と端末部等でもやや形状が異なる。そのため、本発明の成形品のゴム状重合体の形状は、成形品の中央部且つ中心部の成形時の流れ方向に直角な方向の切断面からの円換算数平均粒子径で定義する。なお、円換算平均粒子径とは、成形品中に存在するゴム状重合体の形状は、架橋している、いないにかかわらず、必ずしも球状ではないので、電顕観察写真を画像解析等により円に換算し、その直径の数平均値で表したものである。円換算数平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の場合、機械的強度改良効果が充分ではない。一方、 $1.5 \mu\text{m}$  以上の場合も機械的強度改良効果が充分ではない。

- 5 換算平均粒子径とは、成形品中に存在するゴム状重合体の形状は、架橋している、いないにかかわらず、必ずしも球状ではないので、電顕観察写真を画像解析等により円に換算し、その直径の数平均値で表したものである。円換算数平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の場合、機械的強度改良効果が充分ではない。一方、 $1.5 \mu\text{m}$  以上の場合も機械的強度改良効果が充分ではない。
- 10 本発明の成形品中のゴム状重合体は、それを一成分とする場合は、複数の種類のものを混合して用いてもよい。この場合には、加工性の更なる向上を図ることができる。

次に、本発明の熱可塑性樹脂成形品中の熱可塑性樹脂について述べる。

- 本発明の熱可塑性樹脂成形品中の熱可塑性樹脂は、好ましく使用されるゴム状重合体と相溶若しくは均一分散し得るもの、又は相溶化剤併用で相溶若しくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。例えば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の樹脂の単独又は2種以上を混合したものを使用することができる。
- 15 重合体と相溶若しくは均一分散し得るもの、又は相溶化剤併用で相溶若しくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。例えば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の樹脂の単独又は2種以上を混合したものを使用することができる。
- 20 これらの中でも熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。その理由は、本発明の熱可塑性樹脂成形品にゴム状重合体を共存させる場合、そのゴム状重合体として好適に用いるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム又はそれに類似の構造を持つ重合体と親和性が強く、高強度のものが得られることによる。

- 本発明において好適に用いられるポリオレフィン系樹脂は、大きく分けてポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂又はポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合物からなる。
- 25 エチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂又はポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂の混合物からなる。

ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、アクリル系ビニルモノマーとエチレンとの共重合体 (EEA、EMMA等) 又は酢酸ビニル

モノマーとエチレンとの共重合体（EVA）等を挙げることができる。しかしながら、これらの中でも高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）及び直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が、耐熱性が高く且つ安価に入手できるため、特に好ましい。これらのポリエチレン系樹脂は、単独  
5 で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

高密度ポリエチレン（HDPE）を本発明成形品用の材料として使用する場合、その密度は、一般に、 $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^2$ の範囲であり、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重で測定されたメルトフローレート（MFR）は、 $0.05 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲であることが好ましい。低密度ポリエチレン（LDPE）又は直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を使用する場合、その密度は、  
10 一般に、 $0.900 \sim 0.930 \text{ g/cm}^2$ の範囲であり、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重で測定されたメルトフローレート（MFR）は、 $0.05 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲であることが好ましい。メルトフローレートが $100 \text{ g/10分}$ を超えると、本発明成形品の機械的強度、耐熱性が不十分であり、また $0.05 \text{ g/10分}$ より小さいと、本発明の成形品を得るために使用する材料を成形する際、  
15 流動性が悪く、成形加工性が低下して望ましくない。

ポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレン（ホモポリマー）、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体樹脂（ブロック、ランダム共重合体を含む）等を挙げることが  
20 できる。

本発明の成形品を得るために使用するポリプロピレン系樹脂の $230^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重で測定されたメルトフローレート（MFR）は、 $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ の範囲であることが好ましい。メルトフローレートが $100 \text{ g/10分}$ を超えると、本発明成形品の機械的強度、耐熱性が不十分であり、また $0.1 \text{ g/10分}$ より小さいと本発明成形品を得るために成形を行う際、流動性が悪く、  
25 成形加工性が低下して望ましくない。

本発明成形品を得るために好ましく使用するポリオレフィン系樹脂は、上述の如くポリエチレン系樹脂及び／又はポリプロピレン系樹脂からなるが、例えば本発明の成形品を電動工具ハウジングの用途に使用する場合、内蔵するモーターの

発熱によりハウジングそのものも高温となり耐熱性が要求されるので、ポリプロピレン系樹脂は耐熱性が高くより好ましい。更に、ラジエータータンク等の用途に使用する場合は、高温のクーラント液に接するため、この場合も耐熱性が要求され、ポリプロピレン系樹脂がより好ましい。しかしながら、ポリプロピレンの

5 ホモポリマーは一般に酸化分解し易く、長期使用時の分子量低下により、機械的強度が低下する傾向にある。一方、ポリエチレンは一般に酸化分解せず、架橋により機械的強度を維持又は向上させる傾向がある。そのため、ポリプロピレン系樹脂を使用する際、特に、耐久性が要求される用途では、ポリプロピレンのホモ

10 レン系モノマーのランダム若しくはブロックポリマーを使用又は併用することが好ましい場合がある。

なお、本発明の熱可塑性樹脂成形品中の熱可塑性樹脂は、ゴム状重合体として好適に用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム又はそれに類似の構造を持つ重合体と親和性が高く、高強度のものが得られることから、ポリオレフィ

15 ン系樹脂であることが好ましいが、上述の如くポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂等のポリオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂も使用することができる。

ポリオレフィン系樹脂以外の熱可塑性樹脂を使用する場合は、ゴム状重合体として好適に用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと相溶性が必ずしも良くない場合が多い。その場合は相溶化剤を使用する。相溶化剤としては、分子内にポリオレフィン系成分と、使用する熱可塑性樹脂の成分又はその熱可塑性樹脂と相溶する成分とを共に持つ高分子材料等を挙げることができる。その例として、例えばポリスチレン系樹脂の場合は、水素添加スチレン-ブタジエンブロック樹脂、スチレングラフトポリエチレン等を挙げることができる。ポリスチ

20 レン系樹脂以外の熱可塑性樹脂を使用する場合の相溶化剤は、同じような考え方でその材料を選定する。

本発明の熱可塑性樹脂成形品は、上述の如く少なくともガラス繊維及び好ましくはゴム状重合体とを含む熱可塑性樹脂からなるが、必要に応じてその他の成分、熱可塑性を付与するマトリックスである熱可塑性樹脂以外のポリマー（改質剤）、

- 軟質剤、粉末状無機フィラー、ウイスキー及び可塑剤等を含有することが可能である。マトリックスである熱可塑性樹脂以外のポリマー（改質剤）として、特にガラス繊維と本発明の熱可塑性樹脂とを界面接着させることのできる熱可塑性樹脂等を挙げることができる。例えば、本発明の熱可塑性樹脂として好適に用いる
- 5 ポリオレフィン系樹脂の場合、ガラス繊維とマトリックスである熱可塑性樹脂との界面接着性を向上させる材料として、例えばマレイン酸変成ポリオレフィン又はマレイン酸との共重合ポリオレフィン、アクリル酸変成ポリオレフィン又はアクリル酸との共重合ポリオレフィン、フマル酸変成ポリオレフィン又はフマル酸との共重合ポリオレフィン等を挙げることができる。このような改質剤を共存させることが耐衝撃性の向上に有効である。
- 10

- 軟質剤としては、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルを使用することができる。軟質剤を共存させる時、剛性はやや低下する傾向にあるが、耐衝撃性を更にアップする効果がある。また、本発明の成形品を得るために加工を行う際、流動性を改良できる効果もあると同時に、更に、成形品を落下させた場合には、衝撃により周辺部が白化することがある。この白化は、製品価値を低下させるが、軟質剤はこの白化を改善する効果もある。
- 15

- 粉末状の無機フィラーとしては、例えば、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。この中でタルクは、本発明の
- 20 成形品の成分である熱可塑性樹脂として好適に用いられるポリオレフィン系樹脂の剛性をアップすることが可能となり特に好ましい。タルクを添加する場合は、その量は1～50重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～20重量%である。タルクを共存させる場合は、熱可塑性樹脂とガラス繊維との組み合わせに共存させてもよいし、また、好ましくは熱可塑性樹脂、ガラス繊維及びゴム状重合体との組み合わせとして共存させてもよい。
- 25

可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート（DOP）等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、

シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

次に本発明の熱可塑性樹脂成形品の好ましい製造方法について述べる。

- 本発明の成形品は、ガラス繊維そのもの又はラテックス若しくは熱可塑性樹脂等
- 5 で固めたガラス繊維等と熱可塑性樹脂とをブレンドし、このブレンド品を直接成形することにより得られる。好ましくはガラス繊維そのもの又はラテックス若しくは熱可塑性樹脂で固めたガラス繊維等とゴム状重合体（好ましくは部分的又は完全に架橋されたゴム状重合体）を含む熱可塑性樹脂（以下、熱可塑性エラストマーと称する）及び必要に応じて熱可塑性樹脂をブレンドし、このブレンド品を
- 10 直接射出成形する方法で本発明の成形品を得る。この方法を実施する場合、混練が射出成形時の一度で済むため、二軸押出機でブレンドし更に射出成形することを要する短繊維法に比較して、成形品中の繊維長を長く維持することができ、高い剛性の成形品を得ることができる。更に好ましい方法は、ガラス繊維の束（ロービング）をラテックスに浸漬するか、若しくはロービングに熱可塑性樹脂を含
- 15 浸させるか、又は熱可塑性樹脂を押出してロービングに樹脂を被覆して、ペレット長と同じ長さのガラス繊維を含む熱可塑性樹脂ペレット（以下、長繊維ペレットと称す）を作製し、これと熱可塑性樹脂ペレットとをペレットブレンドし、このブレンド品を射出成形する方法である。成形品中にゴム状重合体を一成分として含む場合は、上記長繊維ペレットとゴム状重量体（好ましくは部分的又は完全
- 20 に架橋されたゴム状重合体）を含む熱可塑性樹脂ペレット（以下、熱可塑性エラストマーペレットと称す）、必要に応じて熱可塑性樹脂ペレットをペレットブレンドし、このブレンド品を射出成形する。成形品中にタルクを一成分として含む場合は、上記長繊維ペレットとタルクを含む熱可塑性樹脂ペレット、好ましくは熱可塑性エラストマーペレット、必要に応じて熱可塑性樹脂ペレットをペレット
- 25 ブレンドし、このブレンド品を射出成形する。熱可塑性樹脂としてポリオレフィン系樹脂を使用する場合、この樹脂とガラス繊維との接着性を上げるために好ましく添加するマトリックスである熱可塑性樹脂以外のポリマーは、ガラス繊維を被覆する熱可塑性樹脂中、熱可塑性エラストマー中又は熱可塑性樹脂中に添加したもののいずれか、又はその組合せを用いる。

ここで最も好適に用いられる部分的又は完全架橋されたゴム状重合体を含む熱可塑性樹脂からなる、架橋ゴムを含む熱可塑性エラストマーの製造方法を、熱可塑性樹脂としてポリオレフィン系樹脂を例に挙げて説明する。

- 好ましくは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを主体としたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体及び／又はそれに類似の構造を持つ重合体、ポリオレフィン系樹脂、架橋剤及び架橋助剤を二軸押出機、バンバリーミキサー等で熱処理する。この際、好ましく使用する架橋剤としては、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤が挙げられる。ラジカル開始剤の具体的な例としては、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類；アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド及びm-トリオイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウリレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、及びクミ

ルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；並びに、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキシド及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシド等のヒドロパーオキシド類を挙げることができる。

これらの化合物の中では、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサノール及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3が好ましい。

これらのラジカル開始剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体とポリオレフィン系樹脂との100重量部に対し、0.02~3重量部、好ましくは0.05~1重量部の量で用いられる。架橋のレベルは、主としてこの量で決まる。0.02重量部未満では架橋が不十分であり、3重量部を超えても大きく架橋率が向上することはない。

架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、*p*-キノンジオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、*N*, *N'*-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。これらの架橋助剤は複数のものを併用して用いてもよい。

架橋助剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体とポリオレフィン系樹脂との100重量部に対し、0.1~5重量部、好ましくは0.5~2重量部の量で用いられる。0.1重量部未満では架橋率が低く好ましくない。5重量部を超えても架橋率が大きく向上することはない。

架橋の方法として上記のように架橋剤と架橋助剤を使用することが好ましいが、これ以外にフェノール樹脂又はビスマレイミド等を架橋剤として使用することもできる。

次に長繊維ペレットの製造方法を述べる。

- 5     その製造方法は、熔融した熱可塑性樹脂中にガラス繊維のロービングを浸漬し、その後所定の長さにペレット化する方法、ガラス繊維のロービングを張力下で引き揃えながら熱可塑性樹脂を押出機により側方から押出し、ガラス繊維の表面に熱可塑性樹脂を押出し、ペレット化する方法（一般にプルトルージョン法と言われる方法）、又はエマルジョン（ラテックス）中にガラス繊維のロービングを浸
- 10   漬し、その後乾燥し所定の長さにペレット化する方法等がある。ガラス繊維に被覆する熱可塑性樹脂は、上述の樹脂を適宜選んで使用することができるが、マトリックスとなる熱可塑性樹脂と同一であることが好ましい。また、エマルジョンは、マトリックスである熱可塑性樹脂と同一又は相溶するものを選ぶことが好ましい。エマルジョンの例として、例えば、熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂
- 15   の場合は、エチレン-酢酸ビニルエマルジョン、熱可塑性樹脂がポリスチレン系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の場合は、スチレン-ブタジエンエマルジョン、熱可塑性樹脂がポリアクリロニトリルスチレン系樹脂（ＡＳ）、ポリアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系樹脂（ＡＢＳ）、ポリカーボネート系樹脂（ＰＣ）、ポリエステル系樹脂（ＰＥＴ、ＰＢＴ等）の場合は、アクリ
- 20   ロニトリルスチレンエマルジョン、熱可塑性樹脂がポリアミドの場合は、ウレタン系エマルジョン等を使用することができる。

- このようにして得られた長繊維ペレットは、通常、２～１００mm、好ましくは３～５０mm、より好ましくは５～２０mmの長さである。この長繊維ペレットの中には、ペレット長と同じ長さのガラス繊維が含まれる。この長繊維ペレットと熱可塑性樹脂のペレットとを混合して適度な成形条件で射出成形するか、又は好ましくはこの長繊維ペレットとゴム状重合体（好ましくは部分的又は完全に架橋されたゴム状重合体）を含む熱可塑性エラストマーのペレット及び／又はタルクを含む熱可塑性樹脂、必要に応じて熱可塑性樹脂のペレットとを混合して適度な成形条件で射出成形する。
- 25

本発明の成形品を得るためには、射出成形のほか、押出成形、圧縮成形等で成形加工を行うことも可能である。

このように製造された本発明の成形品は、外観に優れ、且つ高剛性・高強度で更に耐熱性にも優れた製品となる。

- 5 本発明の成形品は、用途によっては成形品の表面を軟質化することが望まれる。例えば電動工具のハウジングにおいては、電動工具を握る部分を軟質化することにより、使用時に疲れない、暖かみを感じる等の効果を付与することができる。本発明の成形品の表面を軟質化することは、好ましくは、例えば、本発明の成形品用材料と熱可塑性エラストマーとを二色成形する、本発明成形品を金型に
- 10 装填して熱可塑性エラストマーをインサート成形する、又は本発明の成形品用材料と熱可塑性エラストマーとを共押出する等の方法により積層品を作製することにより行われる。熱可塑性エラストマーとしては、上記ゴム状重合体（好ましくは部分的又は完全に架橋されたゴム状重合体）を含む熱可塑性エラストマーが好ましい。本発明の成形品中の熱可塑性樹脂及び好ましく共存させるゴム状重合体
- 15 とこの表面に積層する熱可塑性エラストマー中の熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は、各々両者で異なってもよいし、同一であってもよい。しかしながら、同一であることが好ましい。その理由は、同一成分である方が成形品とこの上に積層する熱可塑性エラストマーとの密着性が良いと同時に、この材料をリサイクル使用する場合、成形品と熱可塑性エラストマーとを剥離しなくても、その積層品その
- 20 ものを粉砕し、強度が低下する分、ガラス繊維を追加し、その後これを原料として本発明の成形品の製造に再使用することができること等による。

以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これらの実施例及び比較例において、各種物性の評価に用いた試験法、原材料及び配合に使用した熱可塑性エラストマーの製造方法は以下の通りである。

25

#### 1. 試験法

##### (1) 引張強度

J I S K 6 2 5 1 に準拠した方法で 2 3 ° C で測定した。

##### (2) 曲げ強度

J I S K 6 7 5 8 に準拠した方法で 2 3℃で測定した。

(3) 曲げ弾性率

J I S K 6 7 5 8 に準拠した方法で 2 3℃で測定した。

(4) アイゾット衝撃強度

5 J I S K 6 7 5 8 に準拠した方法で 2 3℃で測定した。

(Vノッチ、1 / 4 インチ試験片)

(5) 落錘衝撃強度

落錘衝撃試験機（東洋精機製作所製）を使用し、落錘先端径：1 3 . 6

mm、重量：6 . 5 k g、落下高さ：1 0 0 c m、ホルダー直径：5

10 mm、試験厚さ：3 mm、温度：2 3℃、湿度 5 0 % の条件で全吸収エネルギーを測定した。値が大きい方が割れ難い。

(6) 耐熱性（H D T）

J I S K 7 2 0 7 に準拠した方法で測定した。

(7) 成形品中のガラス繊維の長さ

15 成形品を焼成し光学顕微鏡にて繊維の長さの分布を画像解析により測定した。

(8) ゴム状重合体の平均粒子径

成形品をミクロトームにより成形時の流れに対して直角に切断した。これを電子顕微鏡により観察した。画像解析により円換算数平均粒子径を測定した。

20

(8) 架橋度

架橋熱可塑性エラストマー 0 . 5 g を、キシレン 2 0 0 m l 中で 4 時間リフラックスさせる。溶液を定量用濾紙で濾過し、濾紙上の残さを真空乾燥後定量し、架橋熱可塑性エラストマー中のゴム状重合体の重量に対する残さの重量の比率（%）として算出した。

25

2. 原材料

(1) ゴム状重合体

(a) エチレン・オクテンー 1 共重合体

特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法に

より製造した。共重合体のエチレン／オクテンー１の組成比は、７２／２８（重量比）であった（ＴＰＥ－１と称する）

(b) エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体

- 5 特開平３－１６３０８８号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン／プロピレン／ジシクロペンタジエンの組成比は、７２／２４／４（重量比）であった。（ＴＰＥ－２と称する）

(2) 熱可塑性樹脂

(a) ポリプロピレン

- 10 日本ポリケム（株）製、アイソタクチックホモポリプロピレン（MA 0 3）（PPと称する）

(b) エチレン(E)－プロピレン(PP)共重合樹脂－１

日本ポリオレフィン（株）製、ブロックE－PP樹脂[E／PP＝６／９４]（重量比）（PM 9 7 0 A）]（EP－１と称する）

- 15 (c) エチレン(E)－プロピレン(PP)共重合樹脂－２

日本ポリオレフィン（株）製、ランダムE－PP樹脂[E／PP＝７／９３（重量比）（PM 9 4 0 M）]（EP－２と称する）

(d) マレイン化ポリプロピレン

三井化学（株）製、アドマー（F 3 0 5）（M－PPと称する）

- 20 (e) マレイン化ポリエチレン

三井化学（株）製、アドマー（H B 0 3 0）（M－PEと称する）

(f) 高密度ポリエチレン

旭化成工業（株）製、サンテックHD（B 4 7 0）（HDPEと称する）

- 25 (g) ポリスチレン

旭化成工業（株）製、スタイロンPS（６８３）（PSと称する）旭化成工業（株）製、スタイロンHIPS（４０３）（HIPSと称する）

(h) ポリ（アクリロニトリルスチレン）

旭化成工業（株）製、スタイラックAS（７６９）（ASと称する）

- (i) ポリ (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)  
旭化成工業 (株) 製、スタイラックABS (100) (ABSと称する)
- (j) ポリカーボネート  
5 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、ノバレックス (702A) (PCと称する)
- (k) ポリカーボネート/ポリ (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)  
旭化成工業 (株) 製 PC/ABS (PC/ABSと称する)
- (l) ポリエステル  
10 PETボトル粉砕品 (PETと称する)
- (3) ラジカル開始剤  
日本油脂社製、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン (パーヘキサ25B) (POXと称する)
- (4) 架橋助剤  
15 和光純薬製、ジビニルベンゼン (DVBと称する)
- (5) 軟化剤 (パラフィンオイル)  
出光興産製、ダイアナプロセスオイル (PW-380)
- (6) ガラス繊維  
旭ファイバー製アミノシラン処理ガラス繊維ロービング (ER740)  
20 (太さ: 13  $\mu$ m)
- (7) タルク  
日本タルク (株) 製一般品 (タルクと称する)

### 3. 架橋熱可塑性エラストマーの製造方法

- (1) TPV-1  
25 押出機として、バレル中央部に注入口を有した2軸押出機 (40mm $\phi$ 、 $L/D=47$ ) を用いた。スクリュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリュウを用いた。TPE-1/PP/POX/DVB=55.6/44.4/0.38/0.74 (重量比) を混合しシリンダー温度220℃で熔融押出を行った。得られた架橋熱可塑性エラストマーの架橋度

は、82%であった。

(2) TPV-2

5 TPE-1/PP/POX/DVBの比率を55.6/44.4/0.19/0.37(重量比)とすること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、55%であった。

(3) TPV-3

10 TPE-1/PP/POX/DVBをTPE-1/EP-1/POX/DVBとすること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、81%であった。

(4) TPV-4

15 TPE-1/PP/POX/DVBをTPE-1/PP/HDPE/POX/DVBとし、その比率を55.6/33.3/11.1/0.19/0.37(重量比)とすること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、85%であった。

(5) TPV-5

20 TPE-1/PP/POX/DVBをTPE-2/PP/POX/DVBとすること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、ほぼ100%であった。

(6) TPV-6

25 押出機の中央部にある注入口よりTPE-1とPPの合計量100重量部に対して軟化剤(パラフィンオイル)を33重量部注入すること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、82%であった。

(7) TPV-7

TPE-1/PP/POX/DVBの比率を70.0/30.0/0.48/0.93とし、押出機の中央部にある注入口よりTPE-1とPPの合計量100重量部に対して軟化剤(パラフィンオイル)を20重量部注

入すること以外(1)と同じ方法で架橋熱可塑性エラストマーを得た。この架橋熱可塑性エラストマーの架橋度は、81%であった。

#### 4. 非架橋熱可塑性エラストマーの製造方法

##### (1) TPO-1

- 5 押出機として、バレル中央部に注入口を有した2軸押出機(40mmφ、 $L/D=47$ )を用いた。スクリュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリュウを用いた。TPE-1/PP=55.6/44.4(重量比)を混合しシリンダー温度200℃で熔融押出を行った。

##### 実施例1

- 10 13μmの太さのガラス繊維のロービングを張力下で引き揃えながら5%M-PP/95%PPを押出機で側方から押出し、ガラス繊維の表面にポリオレフィン系樹脂を押出被覆し、長さ7mmのペレットに切断し、長繊維ペレット(GF-1と称する)を製造した。この長繊維ペレットのガラス/ポリオレフィン系樹脂との比率は、56/44(重量比)であった。GF-1、PPの各ペレットを
- 15 53.6/46.4(重量比)で混合し、成形温度を240℃とし、その他の成形条件は一般的な条件とし、射出成形機(東芝IS45PNV)により成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成(ガラス繊維の分布も含む)及びその特性を表1に示す。

##### 比較例1

- 20 13μmの太さのガラス繊維のロービングを7mmに切断しチョップとした。このチョップとPPとを30/70(重量比)の比で混合し、2軸押出機(東芝TEM-35B)を使用し、樹脂温度230℃で押出しペレット化した。このペレットを原料として成形温度を230℃とし射出成形機(東芝IS45PNV)により成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

##### 25 比較例2

実施例1のGF-1、PPの各ペレットを53.6/46.4(重量比)で混合した材料で、成形温度を290℃とし、成形時の背圧、スクリュウ回転数、射出スピードも極限状態に落とし、実施例1と異なり、極端にシェアーがかかり難い条件で成形を実施した。得られた成形品中の2mm以上のガラス繊維は、0。

5 mm以下は、0%、0.5～2.0 mmは49%、0.5 mm以上は51%で有ったが、成形品の表面外観はガラス繊維の凝集に基づく凹凸により極めて悪かった。一方、実施例1で得られた成形品の外観は良好であった。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

#### 5 実施例2

実施例1で得られた長繊維ペレット (GF-1) を使用し、GF-1、TPV-1、PPの各ペレットを53.6/36.0/10.4 (重量比) で混合し、成形温度を240℃とし実施例1と同じ射出成形機を使用して成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

#### 10 比較例3

13  $\mu$ mの太さのガラス繊維のロービングを7mmに切断しチョップとした。このチョップ、TPV-1、PPとを53.6/36.0/10.4 (重量比) の比で混合し、比較例1と同じ2軸押出機を使用し、樹脂温度230℃で押出しペレット化した。このペレットを原料として成形温度を230℃とし実施例1と同じ射出成形機により成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

#### 比較例4

実施例2のGF-1、TPV-1、PPの各ペレットを53.6/36.0/10.4 (重量比) で混合した材料で、比較例2と同じ条件で成形を実施した。

20 得られた成形品中の2mm以上のガラス繊維は、0.5 mm以下は0%、0.5～2.0 mmは56%、0.5 mm以上は44%であったが、成形品の表面外観は比較例2と同様ガラス繊維の凝集に基づく凹凸により極めて悪かった。一方、実施例2で得られた成形品の外観は良好であった。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

#### 25 実施例3

成形温度を225℃とする以外実施例2と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表1に示す。

#### 実施例4

TPV-1をTPV-2とすること以外実施例2と同様に成形を実施して成形

品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 1 に示す。

#### 実施例 5

TPV-1 を TPO-1 とすること以外実施例 1 と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 1 に示す。

#### 5 実施例 6

GF-1、TPV-1、PP の各ペレットを GF-1 / TPV-1 / PP = 53.6 / 18.0 / 28.4 (重量比) で混合すること以外実施例 2 と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 1 に示す。

#### 実施例 7

- 10 GF-1、TPV-1、PP の各ペレットを GF-1 / TPV-1 / PP = 35.7 / 36.0 / 28.3 (重量比) で混合すること以外実施例 2 と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 1 に示す。

#### 実施例 8

- 15 TPV-1 を TPV-5 とすること以外実施例 1 と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 2 に示す。

#### 実施例 9

- 20 ガラス繊維に押出被覆する材料を 5%M-PP / 95%PP より 5%M-PP / 95%EP-1 とすること以外実施例 1 と同様にして、長繊維ペレット (GF-2 と称する) を製造した。この長繊維ペレットのガラス / ポリオレフィン系樹脂との比率は、56 / 44 (重量比) であった。GF-2、TPV-3、EP-1 の各ペレットを 53.6 / 36.0 / 10.4 (重量比) で混合し、実施例 2 と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 2 に示す。

#### 実施例 10

- 25 GF-1、TPV-1、PP の各ペレットの成分、組成を GF-1 / TPV-1 / EP-2 = 53.6 / 36.0 / 10.4 (重量比) で混合すること以外実施例 2 と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表 2 に示す。

#### 実施例 11

- ガラス繊維に押出被覆する材料を5%M-PP/95%PPより5%M-PP/71.3%PP/23.7%HDPEとすること以外実施例1と同様にして、長繊維ペレット（GF-3と称する）を製造した。この長繊維ペレットのガラス/ポリオレフィン系樹脂との比率は、56/44（重量比）であった。GF-3、
- 5 TPV-4、PPの各ペレットを53.6/36.0/10.4（重量比）で混合し、実施例2と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表2に示す。

#### 実施例12

- GF-1、TPV-1の各ペレットの組成を53.6/46.4（重量比）で
- 10 混合すること以外実施例2と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表2に示すが、落錘衝撃試験時の試験片は、実施例2の成形品ではやや白化していたが、実施例12の成形品では全く白化していなかった。

#### 実施例13

- TPV-1、PP及びタルクを、56.0/28.5/15.5の比率で混合
- 15 し、2軸押出機（東芝TEM-35B）で樹脂温度230℃で押出しペレット化した。このペレットとGF-1の各ペレットを64.3/35.7の比率（重量比）で混合し、実施例2と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表3に示す。

#### 実施例14及び15

- 20 TPV-1をTPV-6とすること以外実施例1と同様に成形を実施して成形品を得た。GF-1、TPV-6、PPの各ペレットを実施例14では、53.6/36.0/10.4、実施例15では、53.6/46.4/0（重量比）で混合し、実施例2と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表3に表す。

#### 25 実施例16

13  $\mu$ mの太さのガラス繊維のロービングを張力下で引き揃えながらASエマルジョン（アクリロニトリルースチレンラテックス。アクリロニトリル25%、固形分濃度50重量%）浴層にガラス繊維を浸漬し、AS樹脂を付着させ、乾燥し、長さ5.5mmのペレット状に切断し、長繊維ペレット（GF-4と称す

る)を製造した。この長繊維ペレットのガラス/AS樹脂との比率は、80/20(乾燥重量比)であった。GF-4、PSの各ペレットを25.0/75.0(重量比)で混合し、実施例2と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 5 実施例17

PSをHIPSとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例18

PSをASとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。

#### 10 成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例19

PSをABSとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例20

#### 15 PSをPCとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例21

PSをPC/ABSとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 20 実施例22

PSをPETとすること以外実施例16と同様に成形を実施して成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例23

#### 25 ガラス繊維に押出被覆する材料を5%M-PP/95%PPから5%M-PE/95%HDPEに変えたこと以外実施例1と同様にして、長繊維ペレット(GF-5と称する)を製造した。この長繊維ペレットのガラス/ポリオレフィン系樹脂との比率は、56/44(重量比)であった。GF-5、HDPEの各ペレットを53.6/46.4(重量比)で混合し、実施例1と同様に成形を実施し、成形品を得た。成形品中の組成及びその特性を表4に示す。

#### 実施例 2 4

実施例 1 と同様の成形機を使用し、実施例 1 及び実施例 2 で得られた成形品を 40℃に設定した金型に装填し、シリンダー温度 240℃でTPV-7をインサート成形した。得られた積層品の密着性は極めて高く、両者の界面を剥離させることはできなかった。また、熱可塑性エラストマーの表面硬度（A硬度）は78であり、成形品の軟質感は極めて優れたものであった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂成形品は、ラジエータタンク等の自動車部品、電動工具ハウジング等の工業部品、事務椅子等の事務用部品のほか、電気部品、日用品、建材等を始めとする高剛性且つ高強度が要求される用途に使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

表1

配合・成型品中の組成・物性		実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
PP		46.4	70.0	46.4	10.4	34.0	10.4	10.4	10.4	10.4	28.4	28.3
EP-1												
EP-2												
TPV-1					36.0		36.0				18.0	36.0
TPV-2												
TPV-3												
TPV-4												
TPV-5												
TPV-6												
TPO-1										36.0		
GF-1		53.6		53.6	53.6		53.6	53.6	53.6	53.6		35.7
GF-2												
GF-3												
短繊維			30.0			30.0						
熱可塑性樹脂												
ポリプロピレン系樹脂		70.0	70.0	70.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	60.0	60.0
ポリエチレン系樹脂												
ガラス繊維		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0
ゴム状重合体												
長さ0.5mm以下のガラス繊維の割合		27	100	0	49	100	0	82	35	25	34	25
長さ0.5～2mmのガラス繊維の割合		58	0	49	51	0	56	18	54	59	54	60
長さ2mm以上のガラス繊維の割合		15	0	51	8	0	44	0	11	16	12	15
ゴム状重合体円換算平均粒子系(μm)					0.53	0.56	1.08	0.42	0.68	0.83	0.58	0.72
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )		1130	820	730	890	650	720	780	870	850	1070	870
曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )		1700	980	1120	1240	820	930	1120	1210	1140	1420	1180
曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )		70300	49000	52000	51200	39000	41000	49200	50200	48300	51200	35000
HDT(°C) 高荷重(18.5kg)		160	150	154	157	148	153	156	156	155	157	153
アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)		14.2	6.3	7.1	28.9	10.1	10.9	21.2	27.7	17.8	23.7	24.2
落錘衝撃(J) 全吸収エネルギー		5.9	3.1	3.3	12.8	4.6	4.7	9.3	12.3	8.0	10.6	10.8

表2

配合・成型品中の組成・物性		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
配 合	PP	10.4			10.4	
	EP-1		10.4			
	EP-2			10.4		
	TPV-1			36.0		46.4
	TPV-2		36.0			
	TPV-3					
	TPV-4				36.0	
	TPV-5	36.0				
	TPV-6					
	TPO-1					
成 形 品 中 組 成	GF-1	53.6		53.6		53.6
	GF-2		53.6			
	GF-3				53.6	
	短繊維					
	熱可塑性樹脂 ポリプロピレン系樹脂	50.0	50.0	50.0	40.4	46.1
	ポリエチレン系樹脂				9.6	
	ガラス繊維	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	ゴム状重合体	20.0	20.0	20.0	20.0	25.8
	長さ0.5mm以下のガラス繊維の割合	45	45	45	27	50
	長さ0.5~2mmのガラス繊維の割合	45	46	47	58	43
成 形 品 物 性	長さ2mm以上のガラス繊維の割合	10	9	8	15	7
	ゴム状重合体円換算数平均粒子系( $\mu m$ )	0.51	0.54	0.53	0.62	0.49
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	860	880	910	870	690
	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	1180	1210	1220	1210	900
	曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	52200	50800	51400	50600	39800
	HDT(°C) 高荷重(18.5kg)	158	155	156	153	147
	アイゾット衝撃強度(kg·cm/cm)	25.8	29.7	28.8	29.5	41.1
	落錘衝撃(J) 全吸収エネルギー	11.5	13.2	12.7	12.9	18.0

表3

配合・成型品中の組成・物性		実施例13	実施例14	実施例15
配 合	PP	18.3	10.4	
	TPV-1	36.0		
	TPV-6		36.0	46.4
	GF-1	35.7	53.6	53.6
	タルク	10.0		
成 形 品 中 組 成	熱可塑性樹脂 ポリプロピレン系樹脂	50.0	46.1	39.1
	ガラス繊維	20.0	30.0	30.0
	ゴム状重合体	20.0	15.0	19.4
	軟化剤(パラフィンオイル)		8.9	11.5
	タルク	10.0		
	長さ0.5mm以下のガラス繊維の割合	40	41	30
	長さ0.5~2mmのガラス繊維の割合	50	48	56
	長さ2mm以上のガラス繊維の割合	10	11	14
成 形 品 物 性	ゴム状重合体円換算数平均粒子系( $\mu m$ )	0.38	0.54	0.68
	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	900	760	630
	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	1230	1140	740
	曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	45000	49400	38100
	HDT(°C) 高荷重(18.5kg)	155	150	144
	アイゾット衝撃強度(kg·cm/cm)	25.1	29.3	41.7
	落錘衝撃(J) 全吸収エネルギー	11.1	12.9	14.8

表 4

配合・成型品中の組成・物性		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
配 合	PS	75.0							
	HIPS		75.0						
合	AS			75.0					
	ABS				75.0				
	PC					75.0			
	PC/ABS						75.0		
	PET							75.0	
性	HDPE								46.4
	GF-4	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	53.6
成 形	GF-5								
	熱可塑性樹脂								
品 中	ポリスチレン樹脂								
	AS樹脂	75.0	63.0						
	PC樹脂	5.0	68.0	80.0	60.0	5.0	42.5	5.0	
	PET樹脂					75.0	37.5	75.0	
	PE樹脂								
組 成	ガラス繊維	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	70.0
	ゴム状重合体		7.0		20.0		7.5		30.0
	長さ0.5mm以下のガラス繊維の割合	37	40	45	41	53	41	40	35
	長さ0.5~2mmのガラス繊維の割合	52	50	47	48	42	49	50	54
	長さ2mm以上のガラス繊維の割合	11	10	8	11	5	10	10	11
成 形	ゴム状重合体円換算数平均粒子系( $\mu\text{m}$ )		1.03		0.32		0.32		
	引張強度( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	760	680	1210	750	1250	790	1060	660
	曲げ強度( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1290	1080	1880	1190	1930	1250	1580	930
	曲げ弾性率( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	63530	48000	87230	48500	65000	48000	74880	56400
	アイソット衝撃強度( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )	8.2	13.1	14.1	28.2	10.0	32.8	15.5	17.7
物 性	落錐衝撃(J)	4.0	6.0	6.3	13.0	4.8	14.5	7.0	8.0

## 請求の範囲

1. ガラス繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂成形品であって、該ガラス繊維は1～60重量%の含有量で含まれ、且つ0.5mm以下の長さのガラス  
5 繊維が90～10%、0.5～2mmの長さのガラス繊維が10～90%、2mm以上の長さのガラス繊維が0～30%である熱可塑性樹脂成形品。
2. 更にゴム状重合体を1～40重量%の含有量で含む請求項1記載の熱可塑性樹脂成形品。
3. 更にタルクを1～50重量%の含有量で含む請求項1又は2記載の熱可塑  
10 性樹脂成形品。
4. 熱可塑性樹脂はポリオレフィン系樹脂である請求項1～3のいずれか一項記載の熱可塑性樹脂成形品。
5. ポリオレフィン系樹脂はポリプロピレン系樹脂を主として含むものである請求項4記載の熱可塑性樹脂成形品。
- 15 6. ゴム状重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンを主として含むエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体である請求項2～5のいずれか一項記載の熱可塑性樹脂成形品。
7. ゴム状重合体は、部分的又は完全に架橋したものである請求項2～6のいずれか一項記載の熱可塑性樹脂成形品。
- 20 8. 平均直径1～50 $\mu$ mのガラス繊維ロービングを熱可塑性樹脂で被覆し、更に平均長さ1～25mmに切断して得られたガラス繊維を含有する熱可塑性樹脂ペレットと、  
熱可塑性樹脂ペレット、ゴム状重合体を含有する熱可塑性樹脂ペレット、タルクを含有する熱可塑性樹脂ペレット、及びゴム状重合体及びタルクを含有する熱  
25 可塑性樹脂ペレットからなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂ペレット  
とを混合し成形する工程を含む、請求項1～7のいずれか一項記載の熱可塑性樹脂成形品の製造方法。
9. 請求項1～7のいずれか一項記載の熱可塑性樹脂成形品が熱可塑性エラストマーで被覆されている、熱可塑性エラストマーと熱可塑性樹脂との積層成形品。

10. 熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン系の熱可塑性エラストマーである請求項 8 記載の積層成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00794

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L101/00, C08K7/14, B29B9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B29B9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 9821281, A1 (KAWASAKI STEEL CORP), 22 May, 1998 (22.05.98), Claims & JP, 10-195311, A Claims; Par. Nos. [0045] to [0047], [0051], [0076] to [0099] & EP, 874024, A1	1-10
X	JP, 11-129246, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0023] to [0032] (Family: none)	1-10
X	JP, 10-298364, A (Calp Corporation), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. Nos. [0005] to [0009], [0012] to [0024] (Family: none)	1-10
X	JP, 10-219027, A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims; Par. Nos. [0005], [0012] to [0016] (Family: none)	1, 3-5, 8-10
	EP, 446752, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 18 September, 1991 (18.09.91),	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 April, 2000 (21.04.00)Date of mailing of the international search report  
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Claims & JP, 03-263445, A Claims	1
X	JP, 2-34665, A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 05 February, 1990 (05.02.90), Claims (Family: none)	1
A	JP, 2-92952, A (UNITIKA Ltd.), 03 April, 1990 (03.04.90), Claims (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L101/00, C08K7/14, B29B9/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B29B9/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 9821281, A1 (KAWASAKI STEEL CORP) 22. 5月. 1998 (22. 05. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-195311, A, 特許請求の範囲、第[0045]- [0047]段落、第[0051]段落、第[0076]-[0099]段落 & EP, 874024, A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-129246, A (出光石油化学株式会社) 18. 5 月. 1999 (18. 05. 99), 特許請求の範囲、第[0017]段落、第[0023]-[0032]段落 (ファミリーなし)	1-10
X	JP10-298364, A (カルプ工業株式会社) 10. 11 月. 1998 (10. 11. 98), 特許請求の範囲、第[0005]-[0009]段落、第[0012]-[0024]段落 (ファミリーなし)	1-10
X	JP, 10-219027, A (日東紡績株式会社) 18. 8月. 1998 (18. 08. 98), 特許請求の範囲、第[0005]段落、第[0012]-[0016]段落 (ファミリーなし)	1, 3-5, 8-10
X	EP, 446752, A (MITSUBISHI PETROCH EMICAL CO LTD) 18. 9月. 1991 (18. 0 9. 91), 特許請求の範囲 & JP, 03-263445, A, 特許請求の範囲	1
X	JP, 2-34665, A (東海ゴム工業株式会社) 5. 2月. 1 990 (05. 02. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	JP, 2-92952, A (ユニチカ株式会社) 3. 4月. 199 0 (03. 04. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10